

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 411 069 A2**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

21.04.2004 Bulletin 2004/17

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 265/06**

(21) Numéro de dépôt: 03292382.3

(22) Date de dépôt: 26.09.2003

(84) Etats contractants désignés:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK

(30) Priorité: 26.09.2002 FR 0211949

21.05.2003 FR 0306121

(71) Demandeur: **L'OREAL**

75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- Lion, Bertrand  
95270 Luzarches (FR)
- Martin, Nathalie  
95270 Viarnes (FR)
- Toumi, Béatrice  
91370 Verrières le Buisson (FR)

(74) Mandataire: Boulard, Denis

L'OREAL - D.I.P.I.  
25-29 Quai Aulagnier  
92600 Asnières (FR)

(54) **Polymères séquencés et compositions cosmétiques contenant de tels polymères**

(57) La présente invention a trait à de nouveaux polymères séquencés de structure spécifique.

La présente invention se rapporte également à des compositions cosmétiques comprenant de tels polymères.

**EP 1 411 069 A2**

## Description

[0001] La présente invention a trait à de nouveaux polymères de structure spécifique.

[0002] La présente invention se rapporte également à des compositions cosmétiques comprenant de tels polymères.

5 [0003] Divers types de polymères sont conventionnellement utilisés dans les compositions cosmétiques en raison des diverses propriétés qu'ils peuvent apporter à ces compositions.

Ils sont par exemple utilisés dans des compositions de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des phanères telles que des vernis à ongles ou des compositions pour les cheveux.

10 Cependant, en utilisant au sein d'une même composition deux polymères incompatibles, c'est à dire non miscibles dans un même solvant, le formateur est confronté, du fait de l'incompatibilité des polymères, à des problèmes de séparation de phases, voire de décantation, et de manière générale à l'obtention d'une composition non homogène. Ces problèmes ne pouvaient être jusqu'ici résolus que par la présence dans la composition d'un composé permettant de compatibiliser les polymères entre eux.

15 [0004] Le but de la présente invention est de proposer un polymère qui, lorsqu'il est inclus dans une composition, en particulier une composition cosmétique, permette que cette composition ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des compositions de l'art antérieur.

20 [0005] Ce but est atteint, conformément à la présente invention, grâce à un polymère, dit polymère séquence, comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

25 [0006] Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le solvant de polymérisation majoritaire en poids du polymère séquence, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10<sup>5</sup> Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

30 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que

ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

35 [0007] Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

[0008] Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, ce dernier est le solvant majoritaire.

40 [0009] Le segment intermédiaire est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

45 [0010] En incorporant ces nouveaux polymères dans des compositions cosmétiques, la demanderesse a découvert que certains de ces polymères décrits plus en détail ci-dessous, avaient des propriétés cosmétiques très intéressantes. De manière générale, ces polymères peuvent être incorporés dans des compositions à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et présentent une facilité de formulation. Utilisés dans des produits pour cheveux, ils en améliorent à la fois le pouvoir coiffant et la souplesse. Ils augmentent la résistance aux chocs des vernis à ongles et améliorent la tenue d'une grande variété de compositions de maquillage sans provoquer chez l'utilisateur un sentiment d'inconfort.

50 [0011] L'invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant un tel polymère.

[0012] Un autre objet de l'invention est aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques, d'une composition cosmétique selon l'invention.

[0013] L'invention se rapporte encore à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition.

55 [0014] L'invention se rapporte enfin à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées.

[0015] Le polymère séquence de la composition selon l'invention est avantageusement un polymère éthylénique séquence linéaire filmogène

[0016] Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

[0017] Par polymère "séquence", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

5 [0018] Le polymère est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

[0019] Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

10 [0020] De façon préférentielle, le polymère selon l'invention ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

[0021] De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

15 [0022] De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas un élastomère.

[0023] Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

20 De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée  $R_i < 50\%$  et une recouvrance retardée  $R_{2h} < 70\%$  après avoir subi un allongement de 30%. De préférence,  $R_i$  est  $< 30\%$ , et  $R_{2h} < 50$ .

[0024] Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

25 On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 10\%$  d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

30 [0025] On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale ( $l_0$ ) de l'éprouvette.

[0026] On détermine la recouvrance instantanée  $R_i$  de la manière suivante :

- 35
- on étire l'éprouvette de 30 % ( $\epsilon_{\max}$ ) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale ( $l_0$ )
  - on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte charge nulle ( $\epsilon_i$ ).

40 [0027] La recouvrance instantanée en % ( $R_i$ ) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max} \times 100$$

45 [0028] Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure après 2 heures le taux d'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage ( $\epsilon_{2h}$ ), 2 heures après retour à la contrainte charge nulle.

[0029] La recouvrance retardée en % ( $R_{2h}$ ) est donnée par la formule ci-après:

$$R_{2h} = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max} \times 100$$

50 [0030] A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède de préférence une recouvrance instantanée  $R_i$  de 10% et une recouvrance retardée  $R_{2h}$  de 30%.

55 [0031] Le polymère selon l'invention comprend au moins une première séquence (ou bloc) et au moins une deuxième séquence (ou bloc) incompatibles l'une avec l'autre et ayant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité  $I$  supérieur à 2.

[0032] On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne condi-

tionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

[0033] L'indice de polydispersité  $I_d$  du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids  $M_w$  sur la masse moyenne en nombre  $M_n$ .

5 [0034] On détermine les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

[0035] La masse moyenne en poids ( $M_w$ ) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

10 [0036] La masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

[0037] De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

15 [0038] Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

20 De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

25 [0039] Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse  $T_g$  comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

[0040] Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

30 [0041] Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des  $T_g$  théoriques déterminées à partir des  $T_g$  théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i})$$

35  $\omega_i$  étant la fraction massique du monomère  $i$  dans la séquence considérée et  $T_{g_i}$  étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère  $i$ .

[0042] Sauf indication contraire, les  $T_g$  indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des  $T_g$  théoriques.

40 [0043] L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

[0044] En particulier, la première séquence peut être choisie parmi :

- a) une séquence ayant une  $T_g$  supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une  $T_g$  comprise entre 20 et 40°C, et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

[0045] On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

- « compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et
- « de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

#### a) Séquence ayant une $T_g$ supérieure ou égale à 40°C

55 [0046] La séquence ayant une  $T_g$  supérieure ou égale à 40°C a par exemple une  $T_g$  allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, notamment allant de 50 °C à 100 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C.

[0047] La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

[0048] Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

[0049] Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieure à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

[0050] Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

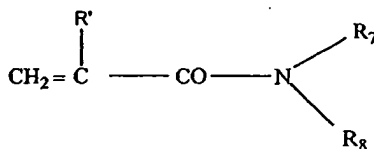
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide,

- et leurs mélanges.

[0051] Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

#### b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

[0052] La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de - 100 °C à 0 °C, notamment allant de -50°C à 0°C.

[0053] La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

[0054] Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

- 5 [0055] Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- 10 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de — 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de — 50°C à 0°C et
- 15 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et/ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

[0056] De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

- 20 [0057] Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- 25 - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
- 30 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- 35 - les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié ;
- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,
- 40 - les N-alkyl en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

- 40 [0058] Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

#### c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

- 45 [0059] La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.
- [0060] Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).
- 50 [0061] Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.
- [0062] Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration
- 55 sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.
- Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et
- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut, lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

[0063] De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

[0064] De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

[0065] Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

[0066] Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

[0067] La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

[0068] Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi, :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$  dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,  $\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  $\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_8$  représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris ( triméthylsiloxyl ) silane,

- et leurs mélanges.

[0069] Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

[0070] Selon un mode préféré de réalisation, le polymère selon l'invention est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

[0071] Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

[0072] De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.

Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges

[0073] De préférence, le polymère selon l'invention est exempt de styrène. Par "polymère exempt de styrène", on entend un polymère contenant moins de 10 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence moins de 5 % en poids, mieux moins de 2 % en poids, mieux moins de 1 % en poids, voire ne contenant pas, de monomère styrénique comme le styrène, les dérivés de styrène tels que le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène. de styrène ou de dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

[0074] Le polymère selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

[0075] Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

#### Premier mode de réalisation

[0076] Selon un premier mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend au moins une (notamment une) première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et au moins une (notamment une) deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

[0077] De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

[0078] De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%. De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

[0079] Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.



[0080] Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,
- 5 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

10 [0081] Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 15 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

[0082] Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 20 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 25 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

[0083] Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 30 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.
- 35

[0084] Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 40 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.
- 45

[0085] Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- 50 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

55 [0086] Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

5

[0087] Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative des polymères correspondant à ce premier mode de réalisation.

Les quantités sont exprimées en gramme.

10

#### **Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)**

[0088] 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure. On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

15

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

20

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

[0089] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 100°C une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

25

[0090] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89

30

#### **Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de méthyle)**

[0091] 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

[0092] On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 30 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

35

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

40

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

[0093] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/acrylate de méthyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle.

45

[0094] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 50 000 et une masse moyenne en nombre de 17 000, soit un indice de polydispersité I de 2,95.

50

#### **Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle)**

[0095] 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 60 g de méthacrylate de trifluoroéthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel).

55

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate

de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

- 5 [0096] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/méthacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle) ayant une Tg de 85°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

- 10 [0097] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 53 000 et une masse moyenne en nombre de 17 500, soit un indice de polydispersité I de 3,03.

**Exemple 4 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)**

- 15 [0098] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

- 20 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

- 25 [0099] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

- 30 [0100] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

**Exemple 5 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)**

- 35 [0101] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

- 40 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

- 45 [0102] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

- [0103] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48.

- 50 **Exemple 6 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).**

[0104] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

- 55 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 50 g d'isododécane et 1,5 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 150 g

d'isododécane et 1,5 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

[0105] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

[0106] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48.

#### Exemple 7 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle lacrylate d'éthyl-2 hexyle)

[0107] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

[0108] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

[0109] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4,89.

#### Exemple 8 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

[0110] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de méthacrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox®141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

[0111] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 95°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

[0112] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 100 700 et une masse moyenne en nombre de 20 800, soit un indice de polydispersité I de 4,85.

#### Exemple 9 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'isobutyle)

[0113] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

[0114] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

[0115] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 151 000 et une masse moyenne en nombre de 41 200, soit un indice de polydispersité I de 3.66.

#### 10 Exemple 10 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle)

[0116] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

15 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

20 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

[0117] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

25 [0118] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 144 200 et une masse moyenne en nombre de 49 300, soit un indice de polydispersité I de 2,93.

#### 30 Second mode de réalisation

[0119] Selon un second mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend au moins une (notamment une) première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et au moins une (notamment une) deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

35 [0120] De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

[0121] Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

40 [0122] Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

45 [0123] De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

• Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

50

[0124] Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 55 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

5 [0125] Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- 10 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

15 [0126] Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,
- 20 - une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /acrylate de méthyle/acide acrylique.

25 [0127] A titre illustratif mais non limitatif les polymères correspondant à ce second mode de réalisation peuvent être réalisés comme suit.

#### **Exemple 11 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de butyle/acrylate de butyle )**

30 [0128] 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante 25°C à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 210 g de méthacrylate de butyle, 110 g d'acétate de butyle et 1,8 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

35 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de butyle et 90 g d'isopropanol et 1,2 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

40 [0129] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc polyméthacrylate de butyle ayant une Tg de 25°C, une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de butyle ayant une Tg de - 50°C° et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de butyle /acrylate de butyle.

[0130] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 57560 et une masse moyenne en nombre de 19025, soit un indice de polydispersité I de 3.03

#### **Exemple 12 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle/acide acrylique)**

[0131] 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

50 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 50,4 g de méthacrylate de méthyle, 21 g d'acide acrylique, 138,6 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g de méthacrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane.

55 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

[0132] On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

[0133] Le polymère obtenu comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate de méthyle/méthacrylate de

méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 35°C une deuxième séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

5 **Exemple 13 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)**

[0134] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

10 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 50,4 g de méthacrylate d'isobutyle, 54,6 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 110g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

15 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

20 [0135] Le polymère obtenu comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle) ayant une Tg de 35°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -50°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

25 **Exemple 14 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)**

[0136] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

30 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 54 g d'acrylate d'isobornyle, 75,6 g de méthacrylate d'isobutyle, 50,4 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 110g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué puis l'ensemble est refroidi.

35 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

[0137] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle) ayant une Tg de 25°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -50°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

40 **Exemple 15 : Préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)**

[0138] 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

45 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 210 g d'acrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

50 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 18 g d'acrylate d'isobornyle, 71,1 g d'acrylate de méthyle, 0,9 g d'acide acrylique, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

55 [0139] On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 25°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobornyle ayant une Tg de 100°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique)

[0140] On a préparé le polymère suivant :

**Exemple 16 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle/acide acrylique)**

- [0141] 210 g d'acétate d'éthyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 78°C en 1 heure.
- 5 On ajoute ensuite, à 78°C et en 1 heure, 54 g de méthacrylate de méthyle, 21 g d'acide acrylique, 135 g d'acrylate de méthyle et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel). Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
- On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 78°C et en 1 heure, 90 g de méthacrylate de méthyle, 90 g d'acétate d'éthyle et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
- 10 Le mélange est maintenu 3 heures à 78°C, puis dilué par 150 g d'acétate d'éthyle puis l'ensemble est refroidi. On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans l'acétate d'éthyle.
- [0142] Le polymère obtenu comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 35°C une deuxième séquence ou bloc poly(méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.
- 15 [0143] Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 141 000 et une masse moyenne en nombre de 50 000, soit un indice de polydispersité I de 2,82
- [0144] L'invention concerne également des compositions cosmétiques comprenant au moins un polymère de structure spécifique, tel qu'il a été décrit ci-dessus.
- 20 [0145] Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60% en poids en matière active (ou matière sèche) du polymère selon l'invention, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40% en poids.
- [0146] Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.
- 25 [0147] Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié, physiologiquement acceptable.
- [0148] La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C<sub>2</sub> et des aldéhydes en C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> hydrophiles.
- 30 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.
- 35 [0149] La composition peut comprendre, outre le polymère séquence décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.
- Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.
- 40 [0150] La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.
- Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters
- 50
- 55



du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyltriméthylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0151] Par corps gras pâteux, on entend un produit visqueux contenant une fraction liquide et une fraction solide. Par « corps gras pâteux » au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45 °C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure de la viscosité du composé pâteux testé.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée par la méthode "Differential Scanning Calorimetry" avec une montée en température de 5 ou 10 °C/min.

[0152] On peut utiliser un ou plusieurs corps gras pâteux. De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés en proportion majoritaire.

[0153] Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polyaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rheox.

[0154] On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Coming sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

[0155] Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0,5 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 2-45% en poids et encore plus préférentiellement à raison de 5-30% en poids, dans la composition.

[0156] La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

[0157] Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0 à 90 %, de préférence de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

[0158] Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

[0159] Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température

ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

[0160] Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

[0161] La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

[0162] Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

[0163] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

[0164] On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

[0165] Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

[0166] Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

[0167] La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorhombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine, et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de

bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères

de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

[0168] La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0169] La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

[0170] L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

[0171] La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-ernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara pour cheveux).

[0172] Lorsque la composition selon l'invention est une composition de maquillage pour le teint, elle comprend de préférence un polymère conforme au polymère du premier mode de réalisation décrit précédemment, notamment comprenant une séquence ayant une Tg allant de 50 °C à 100 °C et une séquence ayant une Tg allant de - 100 °C à 0 °C, et plus particulièrement un polymère choisi parmi le polymère de la troisième variante et le polymère de la huitième variante du premier mode de réalisation, décrits précédemment.

[0173] La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant).

[0174] La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage.

[0175] Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions comprenant le polymère selon l'invention.

Les quantités sont exprimées en gramme.

#### Exemple 17 : Vernis à ongles

[0176] On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante

Polymère de l'exemple 1	23,8 g en MA
Acétate de Butyle	24,99 g
Isopropanol	10,71 g
Hexylène Glycol	2,5 g
DC RED 7 Lake	1 g
Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)	1,3 g
Acétate d'éthyle	qsp 100 g

[0177] Après application sur les ongles, ce vernis a été jugé comme présentant de très bonnes propriétés de tenue

et de résistance aux chocs.

#### Exemple 18 : Composition de mascara

5 [0178] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

10	Cire d'abeille	8 g
	Cire de paraffine	3 g
	Cire de carnauba	6 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis)	5,3 g
	Carbonate de propylène	1,7 g
	Charge	1 g
15	pigments	5 g
	Polymère de l'exemple 4	12 g en MA
	Isododécane	qsp 100

20 [0179] La tenue du film de mascara, après application sur les cils, a été jugée comme très satisfaisante.

#### Exemple 19 : Composition de mascara

[0180] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

25	Cire d'abeille	8 g
	Cire de paraffine	3 g
	Cire de carnauba	6 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis)	5,3 g
30	Carbonate de propylène	1,7 g
	Charge	1 g
	pigments	5 g
	Polymère de l'exemple 7	12 g en MA
35	Isododécane	qsp 100

[0181] La tenue du film de mascara, après application sur les cils, a été jugée comme très satisfaisante.

#### Exemple 20 : Stick de rouge à lèvres

40 [0182] La composition de rouge à lèvres suivante est préparée :

45	Cire de polyéthylène	15 %
	Polymère de l'exemple 5	10 % en MA
	Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats)	26 %
	Isododécane	qsp 100
	Pigments	8.6 %

50 [0183] Le film de composition obtenu après application sur les lèvres présente de bonnes propriétés de tenue.

#### Exemple 21 : Fond de teint E/H

[0184] On prépare une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

55	Phase A	Cetyl Dimethicone copolyol (ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT)	3 g
		Succinate d'isostéaryl diglycérile (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6 g

(suite)

5	Phase B	Isododécane	18,5 g
		Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
		Polymère de l'exemple 5	8,7 g en MA
		Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
		Parfum	0,5 g
10	Phase C	Eau	qsp 100
		Sulfate de magnésium	0,7 g
		Conservateur (Methylparaben)	0,2 g
		Eau	2 g
		Conservateur (DiazolinyI urée)	0,25 g

15 **Exemple 22 : Vernis à ongles**

[0185]

20	Polymère de l'exemple 12	23,8 g en MA
	Acétate de Butyle	24,99 g
	Isopropanol	10,71 g
	Hexylène Glycol	2,5 g
	DC RED 7 Lake	1 g
25	Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)	1,3 g
	Acétate d'éthyle	qsp 100 g

30 **Exemple 23 : Composition de mascara**

[0186]

35	Cire d'abeille	8 g
	Cire de paraffine	3 g
	Cire de camauba	6 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis)	5,3 g
	Carbonate de propylène	1,7 g
40	Charge pigments	1 g
		5 g
	Polymère de l'exemple 14	12 g en MA
	Isododécane	qsp 100

45 **Exemple 24 : Stick de rouge à lèvres**

[0187]

50	Cire de polyéthylène	15 %
	Polymère de l'exemple 13	10 % en MA
	Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats)	26 %
	Isododécane	qsp 100
	Pigments	8.6 %

55

**Exemple 25 : Fond de teint E/H**

[0188]

5	Phase A	Cetyl Dimethicone copolyol (ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT)	3 g
		Succinate d'isostéaryl diglycéryle (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6 g
		Isododécane	18,5 g
		Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
10		Polymère de l'exemple 15	8,7 g en MA
		Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
		Parfum	0,5 g
	Phase B	Eau	qsp 100
		Sulfate de magnésium	0,7 g
15		Conservateur (Methylparaben)	0,2 g
	Phase C	Eau	2 g
		Conservateur (Diazolinyl urée)	0,25 g

**Exemple 26 : Fond de teint E/H**

20

[0189] On a préparé une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

25	Phase A	Mélange de polydiméthylsiloxane oxyéthyléné oxypropyléné et de cyclopentasiloxane (85/15) (ABIL EM 97 de la société GOLDSCHMIDT)	1,8 g
		Succinate d'isostéaryl diglycéryle (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6 g
		Cyclopentasiloxane	6 g
		Isododécane qsp	100 g
		Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
30		Polymère de l'exemple 4	2,1 g en MA
		Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
	Phase B	Eau	41,4 g
		Sulfate de magnésium	0,7 g
35		Conservateur	0,3 g

**Exemple 27 : Fond de teint E/H**

[0190] On a préparé une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

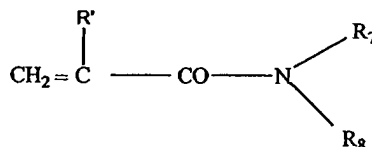
40	Phase A	Mélange de polydiméthylsiloxane oxyéthyléné oxypropyléné et de cyclopentasiloxane (85/15) (ABIL EM 97 de la société GOLDSCHMIDT)	1,8 g
		Succinate d'isostéaryl diglycéryle (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6 g
45		Cyclopentasiloxane	6 g
		Isododécane qsp	100 g
		Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
		Polymère de l'exemple 10	2,1 g en MA
50		Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
	Phase B	Eau	41,4 g
		Sulfate de magnésium	0,7 g
55		Conservateur	0,3 g

## Revendications

1. Polymère comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.
2. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence est choisie parmi :
- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
  - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
  - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et

la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

3. Polymère selon la revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
4. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}$ , dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,
  - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,
  - les (méth)acrylamides de formule :



- où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle.
- et leurs mélanges.

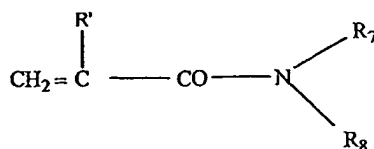
5. Polymère selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
6. Polymère selon la revendication 2, caractérisé en ce que la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
7. Polymère selon la revendication 6, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure

ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
  - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;
  - les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
 où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié ;
  - les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  ;
  - les N-alkyl en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide, et leurs mélanges.
8. Polymère selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymères correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertio-butyle
9. Polymère selon la revendication 2, caractérisé en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparés à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
10. Polymère selon la revendication 9, caractérisé en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
11. Polymère selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
12. Polymère comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.
13. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la première séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
14. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce que la première séquence est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
15. Polymère selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$   
 dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  ;
  - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$   
 dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que un groupe isobornyle ou un groupe



- tertio butyle,  
- les (méth)acrylamides de formule :



10

- où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle,  
- et leurs mélanges.

15

16. Polymère selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

20

17. Polymère selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

- 25 18. Polymère selon l'une des revendications à 12 à 17, caractérisé en ce que la deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

25

- 30 19. Polymère selon l'une des revendications à 12 à 18, caractérisé en ce que la deuxième séquence est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

30

20. Polymère selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymères correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

35

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
- 40 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  représentant un groupé alkyle non substitué en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;
- les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
45 où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié ;
- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  ;
- les N-alkyl en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

45

- 50 21. Polymère selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertio-butyle.

50

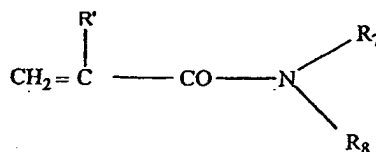
22. Polymère selon l'une des revendications 12 à 21 caractérisé en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

55

23. Polymère comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une

avec l'autre, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.

24. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
25. Polymère selon la revendication 23 ou 24, caractérisé en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
26. Polymère selon l'une des revendications 23 à 25, caractérisé en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl 2-hexyle et leurs mélanges.
27. Polymère selon l'une des revendications 23 à 26, caractérisé en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
28. Polymère selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
29. Polymère selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est un homopolymère issu de monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
30. Polymère selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :
  - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$  dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,
  - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,
  - les (méth)acrylamides de formule :



où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle,

- et leurs mélanges.

5 31. Polymère selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

10 32. Polymère selon l'une des revendications 28 à 31, caractérisé en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.

33. Polymère selon l'une des revendications 23 à 27, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

15 34. Polymère selon l'une des revendications 23 à 27, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C

20 35. Polymère selon la revendication 33 ou 34, caractérisé en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
R<sub>3</sub> représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
R<sub>4</sub> représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;
- les esters de vinyne de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
où R<sub>5</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié ;
- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>, éthyl ;
- les N-alkyl en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

35 36. Polymère selon l'une des revendications 33 à 35, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.

40 37. Polymère selon l'une des revendications 33 à 37, caractérisé en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

45 38. Polymère selon l'une des revendications 1 à 36, caractérisé en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

50 39. Polymère selon la revendication 38, caractérisé en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

40. Polymère selon la revendication 38 ou 39, caractérisé en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$   
dans laquelle R<sub>6</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacryla-

- te de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,  
 $\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement  
 5   intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un  
 ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
  - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  
 $\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants  
 choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxy-  
 propyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ -O-POE (polyoxyéthylène)  
 10   avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_8$  représente un groupe-  
 ment polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène
41. Polymère selon l'une des revendications 38 à 40, caractérisé en ce que le ou les monomères additionnels sont  
 choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.
- 15 42. Polymère selon l'une des revendications 38 à 41, caractérisé en ce que le ou les monomères additionnel(s)  
 représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.
- 20 43. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que chacune des première et deuxième  
 séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (meth)acrylique, et éventuellement  
 au moins un monomère choisi parmi l'acide (meth)acrylique et leurs mélanges.
- 25 44. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que chacune des première et deuxième  
 séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide (méth)  
 acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges
- 30 45. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce l'écart entre les températures de transi-  
 tion vitreuse ( $T_g$ ) des première et deuxième séquences est supérieur à  $10^\circ\text{C}$ , mieux, supérieur à  $20^\circ\text{C}$ , de préfé-  
 rence supérieure à  $30^\circ\text{C}$  et mieux supérieure à  $40^\circ\text{C}$ .
46. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la séquence intermédiaire a une  
 température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième  
 séquences.
- 35 47. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a un indice de polydispersité su-  
 périeur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.
- 40 48. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a un indice de polydispersité compris  
 entre 2,8 et 6.
49. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids ( $M_w$ ) est inférieure ou  
 égale à 300 000.
- 45 50. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids ( $M_w$ ) va de 35 000 à 200  
 000, et mieux de 45 000 à 150 000.
51. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) est inférieure ou  
 égale à 70 000.
- 50 52. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) va de 10 000 à  
 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.
53. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il n'est pas soluble dans l'eau ou  
 dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans  
 55   modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ).
54. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il n'est pas un élastomère.

55. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène.
- 5 56. Procédé de préparation d'un polymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation,
  - 10 - une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'amorceur de polymérisation,
  - au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie du solvant de polymérisation sont introduits,
  - on laisse réagir le mélange pendant un temps T' au bout duquel le mélange est refroidi
  - 15 - on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.
57. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température de polymérisation est de 60-120°C.
- 20 58. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 55.
59. Composition cosmétique selon la revendication 58, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids en matière active de polymère, de préférence de 5 % à 50% en poids, et de préférence encore de 10 à 40 % en poids.
- 25 60. Composition selon la revendication 58 ou 59, caractérisée en ce qu'elle comprend un milieu physiologiquement acceptable.
- 30 61. Composition selon l'une quelconque des revendications 58 à 60, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un milieu hydrophile comprenant de l'eau et les mélanges d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s), tels que les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentyène glycol, et les polyéthylène glycols.
- 35 62. Composition cosmétique selon l'une des revendications 58 à 61, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.
- 40 63. Composition selon l'une quelconque des revendications 58 à 62, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.
64. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 58 à 63, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs agents auxiliaires de filmification choisis parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.
- 45 65. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 58 à 64 caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacrés et les paillettes.
- 50 66. Composition selon l'une quelconque des revendications 58 à 65, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, des charges.
- 55 67. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 58 à 66, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs ingrédient(s) choisis parmi les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs et leurs mélanges.

- 5 68. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 58 à 67, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre.
69. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 58 à 68, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.
- 10 70. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 58 à 68, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit capillaire.
71. Composition selon l'une des revendications 58 à 69, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis à ongles.
- 15 72. Composition selon l'une des revendications 58 à 69, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.
73. Composition selon l'une des revendications 58 à 69, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.
- 20 74. Composition selon l'une des revendications 58 à 69, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage du teint.
- 25 75. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère séquence comprend une séquence ayant une Tg allant de 50 °C à 100 °C et une séquence ayant une Tg allant de - 100 °C à 0 °C.
76. Composition selon la revendication 74, caractérisée en ce que le polymère séquence est choisi parmi :
- 30 (i) un polymère séquencé selon l'invention peut comprenant :
- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
  - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
  - 35 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- (ii) un polymère séquence comprenant :
- 40 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- 45 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.
77. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère fil-mogène additionnel.
- 50 78. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un corps gras solide choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes, et leurs mélanges.
79. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 58 à 78.
- 55 80. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition.

81. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 411 069 A3**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(88) Date de publication A3:  
14.07.2004 Bulletin 2004/29

(43) Date de publication A2:  
21.04.2004 Bulletin 2004/17

(21) Numéro de dépôt: 03292382.3

(22) Date de dépôt: 26.09.2003

(51) Int Cl.7: **C08L 53/00**, C08F 265/06,  
A61K 7/06, A61K 7/48,  
A61K 7/02, A61K 7/043,  
A61K 7/025, A61K 7/032,  
A61K 7/031

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK**

(30) Priorité: 26.09.2002 FR 0211949  
21.05.2003 FR 0306121

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:  
• **Lion, Bertrand**  
95270 Luzarches (FR)  
• **Martin, Nathalie**  
95270 Viarnes (FR)  
• **Toumi, Béatrice**  
91370 Verrieres le Buisson (FR)

(74) Mandataire: **Boulard, Denis**  
**L'OREAL - D.I.P.I.**  
25-29 Quai Aulagnier  
92600 Asnières (FR)

(54) **Polymères séquencés et compositions cosmétiques contenant de tels polymères**

(57) La présente invention a trait à de nouveaux polymères séquencés de structure spécifique.  
La présente invention se rapporte également à des compositions cosmétiques comprenant de tels polymères.

**EP 1 411 069 A3**





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 03 29 2382

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30)  * page 3, ligne 19 - page 4, ligne 7; revendications 1-35; exemples 1-4 *	1-8, 12-22, 43-81	C08L53/00 C08F265/06 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/043 A61K7/025 A61K7/032 A61K7/031
X	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20) * exemples 9,10 *	1-5, 45-58	
X	EP 1 024 184 A (BAYER AG) 2 août 2000 (2000-08-02) * revendications 1-10; exemples 1-5 *	1,38-51, 58	
A	EP 1 043 344 A (OREAL) 11 octobre 2000 (2000-10-11)  * revendications; exemples *	1-22, 43-46, 53,56-81	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08F C08L A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		17 mai 2004	Loiselet-Taisne, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 29 2382

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-05-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2809306	A	30-11-2001	FR 2809306 A1	30-11-2001
			AU 766061 B2	09-10-2003
			AU 6245401 A	03-12-2001
			BR 0106661 A	02-04-2002
			CA 2377854 A1	29-11-2001
			CN 1380828 T	20-11-2002
			EP 1283698 A1	19-02-2003
			WO 0189470 A1	29-11-2001
			HU 0302198 A2	28-10-2003
			JP 2003534264 T	18-11-2003
			RU 2223742 C2	20-02-2004
			US 2002115780 A1	22-08-2002
DE 10029697	A	20-12-2001	DE 10029697 A1	20-12-2001
			AU 7410001 A	24-12-2001
			WO 0196432 A1	20-12-2001
			EP 1297041 A1	02-04-2003
			US 2004014872 A1	22-01-2004
EP 1024184	A	02-08-2000	DE 19903391 A1	03-08-2000
			CA 2296828 A1	29-07-2000
			EP 1024184 A1	02-08-2000
			JP 2000219711 A	08-08-2000
			KR 2000053652 A	25-08-2000
			US 2002151638 A1	17-10-2002
			US 6399691 B1	04-06-2002
EP 1043344	A	11-10-2000	FR 2791986 A1	13-10-2000
			AT 248869 T	15-09-2003
			CA 2304405 A1	06-10-2000
			DE 60004912 D1	09-10-2003
			EP 1043344 A1	11-10-2000
			JP 3362782 B2	07-01-2003
			JP 2000319324 A	21-11-2000
			US 2002168332 A1	14-11-2002

EPO FORM P0400

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/02